

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

DERWENT-ACC-NO: 2001-585921

DERWENT-WEEK: 200166

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Metal polishing method for large integrated circuit manufacture, involves polishing copper surface reaction layer with metal polishing liquid which does not contain grinding particles

PRIORITY-DATA: 1999JP-0321715 (November 11, 1999)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO          | PAGES | PUB-DATE     | MAIN-IPC     |     |
|-----------------|-------|--------------|--------------|-----|
| LANGUAGE        |       |              |              | N/A |
| JP 2001144042 A | 007   | May 25, 2001 | H01L 021/304 |     |

INT-CL (IPC): B24B037/00, H01L021/304

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001144042A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A copper surface-reaction layer is polished using the metal polish liquid which does not have grinding particles.

USE - For polishing copper surface-reaction layer during interconnection of semiconductor device for large scale integrated circuit (LSIC) manufacture.

ADVANTAGE - By polishing a copper surface-reaction layer at high CMP velocity, reliable implanting pattern can be obtained.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-144042

(P2001-144042A)

(43)公開日 平成13年5月25日(2001.5.25)

(51)Int.Cl.  
H 01 L 21/304

識別記号  
6 2 2

F I  
H 01 L 21/304

テーマコード(参考)  
6 2 2 C 3 C 0 5 8

B 2 4 B 37/00

B 2 4 B 37/00

6 2 2 F  
6 2 2 X

H

審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平11-321715

(22)出願日

平成11年11月11日(1999.11.11)

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 内田 剛

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内

(72)発明者 上方 康雄

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内

(74)代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

(54)【発明の名称】 金属研磨方法

(57)【要約】

【課題】 高いCMP速度を発現し、高平坦化、ディッシング量低減及びエロージョン量低減を可能とし、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属用研磨液を用いた研磨方法を提供する

【解決手段】 研磨定盤の研磨布上に研磨液を供給しながら、銅あるいは銅合金膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨する研磨方法において、砥粒を含まない金属用研磨液を用いて少なくとも銅表面反応層を研磨する金属研磨方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 研磨定盤の研磨布上に研磨液を供給しながら、銅あるいは銅合金膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨する研磨方法において、砥粒を含まない金属用研磨液を用いて少なくとも銅表面反応層を研磨することを特徴とする金属研磨方法。

【請求項2】 請求項1に記載の銅表面反応層が研磨布を用いた研磨工程において除去可能な脆弱な膜であることを特徴とする金属研磨方法。

【請求項3】 研磨布の硬さが銅表面反応層の硬さよりも大きいことを特徴とする請求項1または請求項2に記載の金属研磨方法。

【請求項4】 研磨布の圧縮率が銅表面反応層の圧縮率よりも大きいことを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の金属研磨方法。

【請求項5】 請求項1または請求項2に記載の銅表面反応層の構成成分が銅及び錯形成化合物によって形成された錯化合物を含むことを特徴とする金属研磨方法。

【請求項6】 錯形成化合物が含窒素化合物及びその塩、水溶性ポリマ、メルカプタン、グルコース及びセルロースから選ばれた少なくとも1種である請求項5に記載の金属研磨方法。

【請求項7】 錯形成化合物がベンゾトリアゾールである請求項6に記載の金属研磨方法。

【請求項8】 請求項1に記載の砥粒を含まない金属用研磨液が金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、請求項6または請求項7に記載の錯形成化合物及び水からなることを特徴とする請求項1ないし請求項7のいずれかに記載の金属研磨方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特に半導体デバイスの配線工程における金属研磨方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、半導体集積回路（以下LSIと記す）の高集積化、高性能化に伴って新たな微細加工技術が開発されている。化学機械研磨（以下CMPと記す）法もその一つであり、LSI製造工程、特に多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み配線形成において頻繁に利用される技術である。この技術は、例えば米国特許第4944836号に開示されている。

【0003】 また、最近はLSIを高性能化するため、配線材料として銅合金の利用が試みられている。しかし、銅合金は従来のアルミニウム合金配線の形成で頻繁に用いられたドライエッチング法による微細加工が困難である。そこで、あらかじめ溝を形成してある絶縁膜上に銅合金薄膜を堆積して埋め込み、溝部以外の銅合金薄膜をCMPにより除去して埋め込み配線を形成する、

いわゆるダマシン法が主に採用されている。この技術は、例えば特開平2-278822号公報に開示されている。

【0004】 金属のCMPの一般的な方法は、円形の研磨定盤（プラテン）上に研磨布（パッド）を貼り付け、研磨パッド表面を金属用研磨液で浸し、基板の金属膜を形成した面を押し付けて、その裏面から所定の圧力（以下研磨圧力と記す）を加えた状態で研磨定盤を回し、研磨液と金属膜の凸部との機械的摩擦によって凸部の金属膜を除去するものである。

【0005】 CMPに用いられる金属用研磨液は、一般には酸化剤及び固体砥粒からなっており必要に応じてさらに酸化金属溶解剤、保護膜形成剤が添加される。まず酸化によって金属膜表面を酸化し、その酸化層を固体砥粒によって削り取るのが基本的なメカニズムと考えられている。凹部の金属表面の酸化層は研磨パッドにあまり触れず、固体砥粒による削り取りの効果が及ばないので、CMPの進行とともに凸部の金属層が除去されて基体表面は平坦化される。この詳細についてはジャーナル・オブ・エレクトロケミカルソサイエティ誌（Journal of Electrochemical Society）の第138巻11号（1991年発行）の3460～3464頁に開示されている。

【0006】 CMPによる研磨速度を高める方法として酸化金属溶解剤を添加することが有効とされている。固体砥粒によって削り取られた金属酸化物の粒を研磨液に溶解させ（以下溶解と記す）と固体砥粒による削り取りの効果が増すためであると解釈できる。但し、凹部の金属膜表面の酸化層も溶解（以下エッティングと記す）されて金属膜表面が露出すると、酸化剤によって金属膜表面がさらに酸化され、これが繰り返されると凹部の金属膜のエッティングが進行してしまい、平坦化効果が損なわれることが懸念される。これを防ぐためにさらに保護膜形成剤が添加される。酸化金属溶解剤と保護膜形成剤の効果のバランスを取ることが重要であり、凹部の金属膜表面の酸化層はあまりエッティングされず、削り取られた酸化層の粒が効率良く溶解されCMPによる研磨速度が大きいことが望ましい。

【0007】 このように酸化金属溶解剤と保護膜形成剤を添加して化学反応の効果を加えることにより、CMP速度（CMPによる研磨速度）が向上すると共に、CMPされる金属層表面の損傷（ダメージ）も低減される効果が得られる。

【0008】 しかしながら、従来の固体砥粒を含む金属用研磨液を用いてCMPによる埋め込み配線形成を行う場合には、（1）埋め込まれた金属配線の表面中央部分が等方的に腐食されて皿の様に窪む現象（以下ディッシングと記す）の発生、（2）固体砥粒に由来する研磨傷（スクラッチ）の発生、（3）研磨後の基体表面に残留する固体砥粒を除去するための洗浄プロセスが複雑であ

ること、(4) 固体砥粒そのものの原価や廃液処理に起因するコストアップ、等の問題が生じる。

【0009】ディッシングや研磨中の銅合金の腐食を抑制し、信頼性の高いLSI配線を形成するために、グリシン等のアミノ酢酸又はアミド硫酸からなる酸化金属溶解剤及びBTA(ベンゾトリアゾール)を含有する金属用研磨液を用いる方法が提唱されている。この技術は例えば特開平8-83780号公報に記載されている。

【0010】銅または銅合金のダマシング配線形成やタンゲステン等のアラグ配線形成等の金属埋め込み形成においては、埋め込み部分以外に形成される層間絶縁膜である二酸化シリコン膜の研磨速度も大きい場合には、層間絶縁膜ごと配線の厚みが薄くなるシニングが発生する。その結果、配線抵抗の増加やパターン密度等により抵抗のばらつきが生じるために、研磨される金属膜に対して二酸化シリコン膜の研磨速度が十分小さい特性が要求される。そこで、酸の解離により生ずる陰イオンにより二酸化シリコンの研磨速度を抑制することにより、研磨液のpHをpKa-0.5よりも大きくする方法が提唱されている。この技術は、例えば特許第2819196号公報に記載されている。

【0011】一方、配線の銅或いは銅合金等の下層には、層間絶縁膜中の銅拡散防止のためにバリア層として、タンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物等が形成される。したがって、銅或いは銅合金を埋め込む配線部分以外では、露出したバリア層をCMPにより取り除く必要がある。しかし、これらのバリア層導体膜は、銅或いは銅合金に比べ硬度が高いために、銅または銅合金用の研磨材料の組み合わせでは十分なCMP速度が得られない場合が多い。そこで、銅或いは銅合金を研磨する第1工程と、バリア層導体を研磨する第2工程からなる2段研磨方法が検討されている。

【0012】銅或いは銅合金を研磨する第1工程と、バリア層を研磨する第2工程からなる2段研磨方法では、被研磨膜の硬度や化学的性質が異なるために、研磨液のpH、砥粒及び添加剤等の組成物について、かなり異なる性質のものが検討されている。

### 【0013】

【発明が解決しようとする課題】上述のBTAの保護膜形成効果は非常に高いため、エッチング速度のみならずCMP速度も顕著に低下させてしまう。従って、エッチング速度を十分に低下させ、且つCMP速度を低下させないような金属用研磨液が望まれていた。また、バリア層として用いられるタンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物は、化学的に安定でエッチングが難しく、硬度が高いために機械的な研磨も銅または銅合金ほど容易ではない。そこで、砥粒の硬度を上げた場合には、銅または銅合金に研磨キズが発生して電気特性不良の原因になったり、砥粒の粒子濃度を高

くした場合には、二酸化シリコン膜の研磨速度が大きくなってしまいエロージョンが発生するという問題があった。本発明は、高いCMP速度を発現し、高平坦化、ディッシング量低減及びエロージョン量低減を可能とし、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属用研磨液を用いた研磨方法を提供するものである。

### 【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、(1) 研磨定盤の研磨布上に研磨液を供給しながら、銅あるいは銅合金膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨する研磨方法において、砥粒を含まない金属用研磨液を用いて少なくとも銅表面反応層を研磨することを特徴とする金属研磨方法である。(2) 上記(1)に記載の銅表面反応層が研磨布を用いた研磨工程において除去可能な脆弱な膜であることを特徴とする金属研磨方法、(3) 研磨布の硬さが銅表面反応層の硬さよりも大きいことを特徴とする上記(1)または(2)に記載の金属研磨方法、(4) 研磨布の圧縮率が銅表面反応層の圧縮率よりも大きいことを特徴とする上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の金属研磨方法、(5) 上記(1)または(2)に記載の銅表面反応層の構成成分が銅及び錫形成化合物によって形成された錯化合物を含むことを特徴とする金属研磨方法、(6) 錫形成化合物が含窒素化合物及びその塩、水溶性ポリマー、メルカプタン、グルコース及びセルロースから選ばれた少なくとも1種である上記(5)に記載の金属研磨方法、(7) 锡形成化合物がベンゾトリアゾールである上記(5)または(6)に記載の金属研磨方法、(8) 上記(1)に記載の砥粒を含まない金属用研磨液が金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、上記(6)または(7)に記載の錫形成化合物及び水からなることを特徴とする上記(1)ないし(7)のいずれかに記載の金属研磨方法である。

### 【0015】

【発明の実施の形態】本発明の金属研磨方法は、砥粒を含まない金属用研磨液を用いて銅及び銅表面反応層を研磨することを特徴とする。また、本発明の銅表面反応層の構成成分が銅及び錫形成化合物であり、且つ研磨布を用いた研磨工程において除去可能な脆弱な膜であることを特徴とする。本発明で使用する錫形成化合物は金属もしくは金属酸化物等と反応して金属表面に保護膜を形成するもので、錫形成化合物としては、含窒素化合物及びその塩、水溶性ポリマー、メルカプタン、グルコース及びセルロースから選ばれた少なくとも1種が好ましい。本発明の金属研磨方法を用いて銅、銅合金及び銅又は銅合金の酸化物から選ばれる少なくとも1種の金属層を含む積層膜からなる金属膜を研磨する工程によって少なくとも金属膜の一部を除去することができる。本発明の研磨方法は、研磨定盤の研磨布上に前記の砥粒を含まない金

属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨することができる。本発明の砥粒を含まない金属用研磨液は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、前記錯形成化合物及び水を含有する研磨液である。必要に応じて、わずかな量の砥粒を添加してもよい。砥粒としては、シリカ、アルミナ、セリア、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア、炭化珪素等の無機物砥粒、ポリスチレン、ポリアクリル、ポリ塩化ビニル等の有機物砥粒のいずれでもよいが、研磨液中での分散安定性が良く、CMPにより発生する研磨傷(スクラッチ)の発生数の少ない、平均粒径が100nm以下のコロイダルシリカ、コロイダルアルミナが好ましく、20nm以下がより好ましい。コロイダルシリカはシリコンアルコキシドの加水分解または珪酸ナトリウムのイオン交換による製造方法が知られており、コロイダルアルミナは硝酸アルミニウムの加水分解による製造方法が知られている。砥粒は、使用する際の金属用研磨液の全重量に対しておおむね5重量%といどであり、好ましくは1重量%以下である。

【0016】本発明においては、表面に凹部を有する基体上に銅、銅合金(銅/クロム等)を含む金属膜を形成・充填する。この基体を本発明による砥粒を含まない金属用研磨液を用いてCMPすると、基体の凸部の金属膜が選択的にCMPされて、凹部に金属膜が残されて所望の導体パターンが得られる。本発明で使用する金属用研磨液では、実質的に固体砥粒を含まなくとも良く、固体砥粒よりもはるかに機械的に柔らかい研磨布との摩擦によってCMPが進むために研磨傷は劇的に低減される。

【0017】錯形成化合物は、以下の群から選ばれたものが好適である。アンモニア；ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、プロピレンジアミン等のアルキルアミンや、エチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA)、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム及びキトサン等のアミン；グリシン、L-アラニン、 $\beta$ -アラニン、L-2-アミノ酪酸、L-ノルバリン、L-バリン、L-ロイシン、L-ノルロイシン、L-イソロイシン、L-アロイソロイシン、L-フェニルアラニン、L-プロリン、サルコシン、L-オルニチン、L-リシン、タウリン、L-セリン、L-トレオニン、L-アロントレオニン、L-ホモセリン、L-チロシン、3,5-ジヨード-L-チロシン、 $\beta$ -(3,4-ジヒドロキシフェニル)-L-アラニン、L-チロキシン、4-ヒドロキシ-L-プロリン、L-システィン、L-メチオニン、L-エチオニン、L-ランチオニン、L-シスタチオニン、L-シスチン、L-システィン酸、L-アスパラギン酸、L-グルタミン酸、S-(カルボキシメチル)-L-システィン、4-アミノ酪酸、L-アスパラギン、L-グルタミン、アザセリン、L-アルギニン、L-カナバニン、L-シトルリン、 $\delta$ -ヒドロキシ-L

5  
-リシン、クレアチン、L-キヌレニン、L-ヒスチジン、1-メチル-L-ヒスチジン、3-メチル-L-ヒスチジン、エルゴチオネイン、L-トリプトファン、アグチノマイシンC1、アバミン、アンギオテンシンI、アンギオテンシンII及びアンチバイン等のアミノ酸；ジチゾン、クプロイン(2,2'-ビキノリン)、ネオクプロイン(2,9-ジメチル-1,10-フェナントロリン)、バソクプロイン(2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン)及びキュベラゾン(ビスシクロヘキサンオキサリルヒドロゾン)等のイミン；ベンズイミダゾール-2-チオール、2-[2-(ベンゾチアゾリル)]チオプロピオン酸、2-[2-(ベンゾチアゾリル)チオブチル酸、2-メルカトベンゾチアゾール、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、3-アミノ-1H-1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール、2,3-ジカルボキシプロピルベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシル-1H-ベンゾトリアゾール、4-メトキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、4-ブトキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、4-オクチルオキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、5-ヘキシルベンゾトリアゾール、N-(1,2,3-ベンゾトリアゾリル-1-メチル)-N-(1,2,4-トリアゾリル-1-メチル)-2-エチルヘキシルアミン、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾール、ビス[(1-ベンゾトリアゾリル)メチル]ホスホン酸等のアゾール；ノニルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、トリアジンチオール、トリアジンジチオール、トリアジントリチオール等のメルカプタン；及びアルギン酸、ペクチン酸、カルボキシメチセルロース、寒天、カードラン及びアルラン等の多糖類；グリシンアンモニウム塩及びグリシンナトリウム塩等のアミノ酸塩；ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸、ポリリシン、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸アンモニウム塩、ポリメタクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリマレイン酸、ポリイタコン酸、ポリフマル酸、ポリ(p-スチレンカルボン酸)、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、アミノポリアクリルアミド、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリアミド酸アンモニウム塩、ポリアミド酸ナトリウム塩及びポリグリオキシル酸等のポリカルボン酸及びその塩；ポリビニルアルコール、ポリビニルビロドン及びポリアクロレイン等のビニル系ポリマが挙げられる。但し、適用する基体が半導体集積回路用シリコン基板などの場合はアルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物等による汚染は望ましくないため、酸もしくはそのアンモニウム塩が望ましい。基体がガラス基板等である場合はその限りではない。

い。その中でもキトサン、エチレンジアミンテトラ酢酸、レートリップトファン、キュベラゾン、トリアジンジチオール、ベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシル(-1H-)ベンゾトリアゾールブチルエステル、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾール、ベクチン酸、寒天、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール及びポリビニルビロリドン、それらのエステル及びそれらのアンモニウム塩が高いCMP速度と低いエッティング速度を両立する上で好ましい。

【0018】本発明の砥粒を含まない金属用研磨液は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、前記錯形成化合物及び水を含有する研磨液である。必要に応じて、砥粒を添加してもよい。

【0019】金属の酸化剤としては、過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸、オゾン水等が挙げられ、その中でも過酸化水素が特に好ましい。基体が集積回路用素子を含むシリコン基板である場合、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物などによる汚染は望ましくないので、不揮発成分を含まない酸化剤が望ましい。但し、オゾン水は組成の時間変化が激しいので過酸化水素が最も適している。但し、適用対象の基体が半導体素子を含まないガラス基板などである場合は不揮発成分を含む酸化剤であっても差し支えない。

【0020】酸化金属溶解剤は、水溶性のものが望ましい。以下の群から選ばれたものの水溶液が適している。ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3,3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルベンタン酸、n-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ビメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等、及びそれらの有機酸のアンモニウム塩等の塩、硫酸、硝酸、アンモニア、アンモニウム塩類、例えば過硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム等、クロム酸等又はそれらの混合物等が挙げられる。これらの中ではギ酸、マロン酸、リソゴ酸、酒石酸、クエン酸が銅、銅合金及び銅又は銅合金の酸化物から選ばれた少なくとも1種の金属層を含む積層膜に対して好適である。特に、リソゴ酸、酒石酸、クエン酸については実用的なCMP速度を維持しつつ、エッティング速度を効果的に抑制できるという点で好ましい。

【0021】本発明の研磨方法は、研磨定盤の研磨布上に前記の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨する研磨方法で

ある。研磨する装置としては、半導体基板を保持するホルダと研磨布(パッド)を貼り付けた(回転数が変更可能なモータ等を取り付けてある)定盤を有する一般的な研磨装置が使用できる。研磨布としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限がない。研磨条件には制限はないが、定盤の回転速度は基板が飛び出さないように200 rpm以下の低回転が好ましい。被研磨膜を有する半導体基板の研磨布への押し付け圧力が9.8~98 kPa(100~1000 gf/cm<sup>2</sup>)であることが好ましく、CMP速度のウエハ面内均一性及びパターンの平坦性を満足するためには、9.8~49 kPa(100~500 gf/cm<sup>2</sup>)であることがより好ましい。本発明の研磨方法では、銅表面反応層が研磨布を用いた研磨工程において除去可能な脆弱な膜であること、研磨布の硬さが銅表面反応層の硬さよりも大きいこと、研磨布の圧縮率が銅表面反応層の圧縮率よりも大きいことをいずれも特徴とする。何れも、銅表面反応層を研磨するために必要な条件である。研磨中、研磨布には金属用研磨液をポンプ等で連続的に供給する。この供給量に制限はないが、研磨布の表面が常に研磨液で覆われていることが好ましい。研磨終了後の半導体基板は、流水中でよく洗浄後、スピンドライ等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落としてから乾燥させることが好ましい。

【0022】本発明は、砥粒を含む金属用研磨液を用いた研磨方法とは異なり、固体砥粒による強い機械的摩擦に頼らざることも、それよりもむしろ柔らかい研磨パッドとの摩擦によってCMP平坦化が可能である金属研磨方法を提供することができる。この金属研磨方法においては銅表面反応層の構成を銅及び錯形成化合物としたことにより、砥粒を含まない金属用研磨液及び研磨布を用いた研磨工程において除去可能な脆弱な膜を削り取る形でCMPが進行すると推定される。一般にCMPにおいては研磨傷の発生の度合いは固体砥粒の粒径や粒径分布や形状に依存し、絶縁膜の削れによる膜厚減少(以下エロージョンと記す)や平坦化効果の劣化はやはり固体砥粒の粒径や研磨パッドの物理的性質に依存し、金属膜、特に銅膜表面にBT Aを処理した場合、金属膜のディッシングは研磨布の硬さ、圧縮率や研磨液の化学的性質に依存すると考えられる。すなわち、硬い固体砥粒はCMPの進行には必要ではあるが、CMPにおける平坦化効果やCMP面の完全性(研磨傷等の損傷がないこと)を向上させるためには望ましくない。平坦化効果は実際には固体砥粒よりも柔らかい研磨布の特性に依存していることが分かる。このことより、本発明では、固体砥粒が無くともCMPの進行を実現させたという点で銅合金のCMP、引いてはそれを用いた埋め込みパターンの形成に対しては極めて望ましいことが分かる。保護膜形成剤の内、BT Aを例として説明すると、銅合金膜表面をBT Aを含む液にさらすと銅(Cu)もしくはその

酸化物と BTA との反応により、Cu (I) BTA 又は Cu (II) BTA の構造を主骨格とするポリマ状錯化合物皮膜を形成すると考えられる。この皮膜はかなり強固で、BTA 1 重量% を含む金属用研磨液を用いた場合、当該研磨液に固体砥粒が含まれていたとしても、一般にはほとんど研磨されない。この様に保護膜形成剤の種類に応じて異なる種類の保護膜が形成されることは從来から知られていたが、本発明で示した砥粒を含まない金属用研磨液と研磨布の組み合わせで脆弱な銅及び銅表面反応層を研磨する方法であれば高い CMP 速度と低いエッティング速度を両立でき、しかも固体砥粒による強い摩擦をも不要になる。

## 【0023】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。(金属用研磨液の作製方法) 酸化金属溶解剤として DL-リンゴ酸(試薬特級) 0.15 重量部に水 70 重量部を加えて溶解し、これに錯形成化合物としてベンゾトリアゾール 0.2 重量部のメタノール 0.8 重量部溶液とポリアクリル酸アンモニウム 0.01 重量部(固体分量)を加えた。最後に金属の酸化剤として過酸化水素水(試薬特級、30 重量% 水溶液) 33.2 重量部を加えて得られたものを金属用研磨液とした。

【0024】実施例 1~2 及び比較例 1~3 では、表 1 に記したベンゾトリアゾール濃度を変化させ、砥粒の記載があるものについてはその砥粒を研磨液中に 3 重量% 含むように上記の金属用研磨液を用いて、下\*

10 \*記の研磨条件で CMP した。

## (研磨条件)

基体: 厚さ 1 μm の銅膜を形成したシリコン基板

研磨布: (IC1000 (ロデール社製))

独立気泡を持つ発泡ポリウレタン樹脂

研磨圧力: 20.6 kPa (210 g/cm<sup>2</sup>)

基体と研磨定盤との相対速度: 36 m/min (研磨品の評価)

10 CMP 速度: 銅膜の CMP 前後での膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

エッティング速度: 搅拌した金属用研磨液(室温、25 °C、搅拌 100 rpm)への浸漬前後の銅層膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

実際の CMP 特性を評価するため、絶縁層中に深さ 0.5 μm の溝を形成して公知のスパッタ法によって銅膜を形成して公知の熱処理によって埋め込んだシリコン基板を用いて CMP を行った。CMP 後の基板の目視、光学顕微鏡観察及び電子顕微鏡観察によりエロージョン及び研磨傷発生の有無を確認した。その際、触針式段差計を用いてディッシング量(配線幅 100 μm)を測定した。

20 エロージョン及び研磨傷については、その発生は見られなかった。実施例 1~4 及び比較例 1~3 における、CMP 速度、エッティング速度及びディッシング量の評価結果を表 1 に示した。

## 【0025】

## 【表 1】

| 項目    | 砥粒      | ベンゾトリアゾール濃度(重量%) | CMP 速度 エッティング速度 ディッシング量 |          |      |
|-------|---------|------------------|-------------------------|----------|------|
|       |         |                  | (nm/min)                | (nm/min) | (nm) |
| 実施例 1 | (なし)    | 0.1              | 287                     | 3.6      | 150  |
| 実施例 2 | (なし)    | 0.2              | 185                     | 0.2      | 40   |
| 比較例 1 | コロイドシリカ | 0.2              | 210                     | 0.3      | 200  |
| 比較例 2 | γ-アルミナ  | 0                | 440                     | 20.1     | 280  |
| 比較例 3 | γ-アルミナ  | 0.05             | 142                     | 3.9      | 200  |

【0026】比較例 1 に示したように砥粒としてコロイドシリカを使用すると、CMP 速度(研磨速度) 及びエッティング速度はほとんど変わらずディッシング量が大きくなる。また、比較例 2 に示すように砥粒として γ-アルミナを使用し BTA 濃度を 0 にすると、CMP 速度(研磨速度) は大きくなるが、エッティング速度も高くなり、その結果ディッシング量も大きくなる。また、比較例 3 では比較例 2 の研磨液に BTA を加えてエッティング速度を低減したが、CMP 速度が低いのにも関わらずエッティング速度の下がり方は十分でなく、ディッシング量も大きくなる。これに対し、実施例 1~2 に示したように、砥粒を含まない銅表面反応層を形成する錯形成化合物※

40 ※物を配合した金属用研磨液を用いて研磨すると、エッティング速度が低いのにも関わらず、CMP 速度を大きくできて研磨時間を短縮できる。しかも、ディッシング量が小さく、高平坦化できる。これは、研磨布の硬さや研磨布の圧縮率が銅表面反応層より大きいためである。

## 【0027】

【発明の効果】本発明の金属研磨方法は、砥粒を含まない金属用研磨液を用いて研磨布で除去可能な脆弱な膜でかつ銅表面反応層を研磨することにより高い CMP 速度を発現し信頼性の高い埋め込みパターンを形成することができる。

## フロントページの続き

(72)発明者 寺崎 裕樹  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内  
(72)発明者 倉田 靖  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内

(72)発明者 五十嵐 明子  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内  
F ターム(参考) 3C058 AA09 AC04 CB01 CB02 CB03  
DA02 DA12